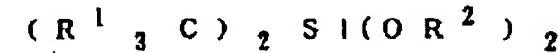


METHOD FOR POLYMERIZING OLEFIN

Patent number: JP2229806
Publication date: 1990-09-12
Inventor: ISHIMARU NAOSHI; KIOKA MAMORU; TOYODA AKINORI
Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND
Classification:
- International: C08F4/658; C08F10/00; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/658; C08F10/00
- european:
Application number: JP19890050870 19890302
Priority number(s): JP19890050870 19890302

Report a data error here**Abstract of JP2229806**

PURPOSE: To obtain a polymer having high stereospecificity and uniform particle diameter with narrow breadth of particle size distribution by (co)polymerizing olefin in the presence of a catalyst comprising specific solid Ti catalyst component, organic Al compound catalyst component and organic silicon compound catalyst component. **CONSTITUTION:** Olefin is (co)polymerized in the presence of a catalyst for olefin polymerization composed of (A) solid titanium catalyst component containing magnesium, titanium, halogen and electron donor (e.g. diethyl succinate) as essential ingredients, (B) organic aluminum compound catalyst component (e.g. triethylaluminum) and (C) organic silicon compound catalyst component expressed by the formula $(R^1_3C)_2Si(OR^2)_2$ and R^1 and R^2 are hydrocarbon (e.g. di-t-butyl dimethoxysilane) to afford the aimed olefin polymer having $>=6$ dl/g, preferably $>=8$ dl/g [eta].



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 平2-229806

⑤Int. Cl. 5
C 08 F 10/00
4/658

識別記号 MFG
厅内整理番号 8721-4 J

⑥公開 平成2年(1990)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全14頁)

⑦発明の名称 オレフィンの重合方法

⑧特 願 平1-50870
⑨出 願 平1(1989)3月2日

⑩発明者 石丸直志 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
⑪発明者 木岡護 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
⑫発明者 豊田昭徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
⑬出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑭代理人 弁理士 鈴木俊一郎

明細書

1. 発明の名称

オレフィンの重合方法

2. 特許請求の範囲

1) [A] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体チタン触媒成分、

[B] 有機アルミニウム化合物触媒成分、および

[C] 一般式 [I]

$(R^1_3C)_2Si(OR^2)_2 \dots [I]$

(式中、 R^1 、 R^2 は炭化水素基である。)

で表わされる有機ケイ素化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、

オレフィンを重合もしくは共重合させて、[カ]が6 dL/g以上であるオレフィン重合体を製造することを特徴とするオレフィンの重合方法。

2) オレフィンの予備重合を行なった後に、前記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重

合もしくは共重合させることを特徴とする請求項第1項に記載のオレフィンの重合方法。

3) 前記オレフィンが α -オレフィンであることを特徴とする請求項第1項または第2項に記載のオレフィンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、粒子性状および粒度の均一性に優れた、分子量の高いオレフィン重合体を高収率で得ることができるようオレフィンの重合方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

$TiCl_3$ 系の触媒を用いて、オレフィンを重合または共重合させれば、高分子量の重合体が得られるが、この製法では、触媒活性が極めて低く、しかも脱灰工程も必要となるという問題点があった。

また、高活性の触媒系を用いて、オレフィンを重合または共重合させるに際して、重合温度を下げることによって高分子量の重合体を得ることが

できるが、このようにすると、触媒活性が著しく低下してしまうという問題点があった。

ところで、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体チタン触媒成分の製造方法についてはすでに多くの提案があり、このような固体触媒成分を炭素数3以上の α -オレフィンを重合する際に有機アルミニウム化合物触媒成分および有機ケイ素化合物触媒成分とともに使用することにより、高立体規則性を有する重合体を高い収率で製造することができることも知られている。

しかしながら、これまでに提案されている上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて炭素数3以上の α -オレフィンを重合または共重合させた場合には、高分子量でしかも立体規則性に優れた α -オレフィン重合体を得ることは困難であるという問題点があった。

本発明者らは、立体規則性に優れ、しかも触媒の重合活性を維持しつつ高分子量の炭素数3以上の α -オレフィン重合体を得るべく綴意研究した

ところ、上記のような固体チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物と特定の有機ケイ素化合物触媒成分とからなるオレフィン重合用触媒を用いて炭素数3以上の α -オレフィンを単独重合または共重合させれば、立体規則性に優れ、しかも触媒の重合活性を維持しつつ分子量の高い α -オレフィン重合体を得ることができることを見出して本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、高分子量で、かつ高立体規則性である炭素数3以上の α -オレフィン(共)重合体を高収率で製造することができるようオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

また、本発明は、触媒の高い重合活性を維持しつつ、粒度分布、粒子形状、高比重などに優れた α -オレフィン(共)重合体を得ることができるようオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るオレフィンの重合方法は、

[A] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体チタン触媒成分、
 [B] 有機アルミニウム化合物触媒成分、および
 [C] 一般式 [I]

$$(R^1_3C)_2Si(OR^2)_2 \dots [I]$$

 (式中、 R^1 、 R^2 は炭化水素基である。) で表わされる有機ケイ素化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、

オレフィンを重合もしくは共重合させて、[カ]が6.0g/g以上であるオレフィン重合体を製造することを特徴としている。

本発明に係る重合方法では、上記のように固体チタン触媒成分[A]、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]および特定の有機ケイ素化合物触媒成分[C]から形成された触媒を用いて炭素数3以上の α -オレフィンを重合させているので、分子量が高く、粒子形状および粒度の均一性に優

れ、しかも立体規則性に優れたオレフィン重合体を高収率で製造することができる。

発明の具体的説明

以下、本発明に係るオレフィンの重合方法およびこの際に用いられるオレフィンの重合用触媒について具体的に説明する。

本発明において重合という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、また重合体という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に係るオレフィンの重合方法においては、下記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンの重合もしくは共重合を行なう。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、固体チタン触媒成分[A]と、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]と、特定の有機ケイ素化合物触媒成分[C]とから形成されている。

第1図に本発明で使用する触媒の調製方法のフローチャートの例を示す。

本発明で用いられる固体チタン触媒成分【A】は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する高活性の触媒成分である。

このような固体チタン触媒成分[A]は、たとえば、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を接触させることにより開裂される。

本発明において、固体チタン触媒成分[A]の調製に用いられるチタン化合物としては、たとえば $Ti(OR)_3X_4-g$ (Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、 $0 \leq g \leq 4$) で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン；

Tl(OCH₃)Cl₃、
Tl(OC₂H₅)Cl₃、
Tl(O-n-C₄H₉)Cl₃、
Tl(OC₂H₅)Br₃、
Tl(O_{iso}C₄H₉)Br₃などのトリハロゲン

チタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

本発明において、固体チタン触媒成分【A】の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

ここで、還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえば、マグネシウム・炭素結合あるいはマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグ

化アルコキシチタン；

Tri(Octylsilyl)2Cle2.

TRI(O-C₂H₅)₂CO₂

T I (O n - G 4 H 9) 2 C 2 2 .

TI(O₂C₂H₅)₂Br₂などのジハロゲン化ジアルコキシチタン：

Ti(OCH₃)₃Cl

T I (O C₂ H₅)₃ C₂ .

Ti(O-n-C₄H₉)₃ClO₄

チオカーボン酸メチル (Methyl thiocarbonato) など、モノハロゲン化トリアルコキシチタン：

TI(OCH₃)₄

T 1 (O C₂ H₅)₄ -

Tl(O_n-C₄H₉)₄などのテル

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンが好ましく、さらに好ましくは四塩化チタンが用いられる。これらチタン化合物は単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、これらの

ネシウムハライドなどを挙げることができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることでもできるし、後述する有機アルミニウム化合物と錯化合物を形成していくてもよい。また、これらのマグネシウム化合物は、液体であっても固体であってもよい。

還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、 α -オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメ

チルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元性を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコールなどの化合物と接触させればよい。

なお、本発明において、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物のほかに、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を2種以

上組み合わせた混合物であってもよい。

本発明においては、これらの中でも、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物であり、さらに、これらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましく用いられる。

本発明において、固体チタン触媒成分【A】を調製する際には、電子供与体を用いることが好ましく、このような電子供与体としては、具体的には、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物などの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートなどの含窒素電子供与体等を例示することができる。

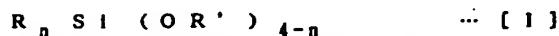
より具体的には、メタノール、エタノール、ブロバノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、

フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソブロビルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブロビルフェノール、クミルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有していてもよい炭素数6～25のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、ブロビオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、ブロビオン酸エチル、醋酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、マレイン酸ジチル、ブチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、

1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイリ酸メチル、トルイリ酸エチル、トルイリ酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、 α -ブチロラクトン、 β -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどのチタン触媒成分に含有されることが望ましい後記エステルを含む炭素数2～30の有機酸エステル類；ケイ酸エチル、ケイ酸ブチルなどの無機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイリ酸クロリド、アニス酸クロリド、フタル酸ジクロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テ

トラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイロ酸アミドなどの酸アミド類；無水安息香酸、無水フタル酸などの酸無水物；メチルアミン、エチルアミン、ドエチルアミン、トリブチルアミン、ビペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ビリジン、ビコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；などを挙げることができる。

また電子供与体として、下記のような一般式 [I] で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



[式中、R および R' は炭化水素基であり、0 < n < 4 である]

上記のような一般式 [I] で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、

リエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ア-アミノプロビルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、ジシクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロベンチルメチルジメトキシシラン、ジシクロベンチルジメトキシシラン、ジシクロベンチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロビルジエトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジエトキシシラン、シクロベンチルトリエトキシシランなどが用いられる。

このうちエチルトリエトキシシラン、*n*-プロビ

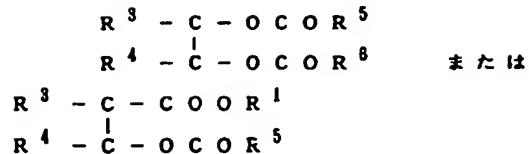
ジイソプロビルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス*n*-トリルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、*n*-プロビルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ア-クロルプロビルトリメトキシシラン、メチルトルエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルト

ルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジメトキシシラン、*p*-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランが好ましい。

これらの電子供与体は、2種以上用いることができる。

チタン触媒成分に含有されることが望ましい電子供与体はエステルであり、さらに好ましいものは、一般式





(ここに R^1 は、置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^5 、 R^6 は、水素または置換あるいは非置換の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は、水素または置換あるいは非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また R^3 と R^4 は互いに連結されていてもよい。上記 R^1 ～ R^5 の置換の炭化水素基としては、N、O、S などの異原子を含むもので、例えば $C - O - C$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 OH 、 SO_3H 、 $-C - N - C -$ 、 NH_2 などの基を有するものである。)

で表わされる骨格を有するものが例示できる。

この中で特に好ましいのは、 R^1 、 R^2 の少なくとも一つが炭素数が 2 以上のアルキル基であるジカルボン酸のジエステルである。

多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、

タル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸モノノルマルブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸エチルノルマルブチル、フタル酸ジ α -ブロビル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ α -ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ α -オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどを挙げることができる。

また多価ヒドロキシ化合物エステルとしては、具体的には、1,2-ジアセトキシベンゼン、1-メチル-2,3-ジアセトキシベンゼン、2,3-ジアセトキシナフタリン、エチレングリコールジビバレート、ブタンジオールビバレートなどを挙げることができる。

コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチル、マロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソブロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチルジブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチルマレイン酸ジメチルマレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 β -メチルグルタル酸ジイソブロビル、エチルコハク酸ジアリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、シトラコン酸ジオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂環族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フ

きる。

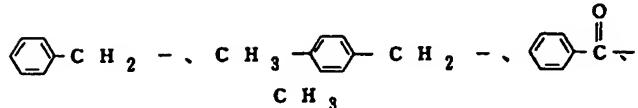
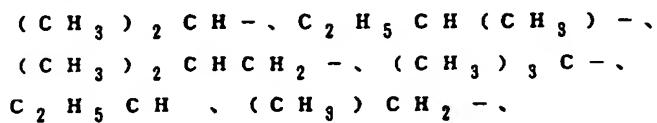
ヒドロキシ置換カルボン酸としては、具体的には、ベンゾイルエチルサリチレート、アセチルイソブチルサリチレート、アセチルメチルサリチレートなどを挙げることができる。

チタン触媒成分中に担持させることのできる多価カルボン酸エステルとしては、上記のような化合物以外に具体的には、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソブロビル、セバシン酸ジ α -ブチル、セバシン酸ジ α -オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステル類を用いることができる。

これらの多官能性エステルの中では、前述した一般式の骨格を有する化合物が好ましく、さらに好ましくはフタル酸、マレイン酸、置換マロン酸などと炭素数 2 以上のアルコールとのエステルが好ましく、特にフタル酸と炭素数 2 以上のアルコールとのジエステルが好ましい。

チタン触媒成分に担持させることのできる他の

電子供与体成分は、 $RCOOR'$ (R, R' は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基であって、少なくともいずれかが分岐鎖状（脂環状を含む）または環含有鎖状の基である) で示されるモノカルボン酸エステルが挙げられる。具体的には、 R および R' として、



C_6H_5- 、 $\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$ 、などの基であってもよい。 R または R' のいずれか一方が上記のような基であれば、他方は上記の基であってもよく、あるいは他の基、例えば直鎖状、環状の基であってもよい。

具体的には、ジメチル酢酸、トリメチル酢酸、 α -メチル酢酸、 β -メチル酢酸、メタクリル酸、ベンゾイル酢酸等の各種モノエステル、イソブロ

ネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体から高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができる。なお、上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

これらの固体チタン触媒成分 (A) の製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、あるいはマグネシウム化合物および電子供与体からなる錯化合物とチタン化合物とを液相にて反応させる方法。この反応は、粉砕助剤などの存在下に行なってもよい。また、上記のように反応させる際に、固体状の化合物については、粉砕してもよい。

(2) 還元性を有しない液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる方法。

(3) (2) で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(4) (1) あるいは (2) で得られる反応生成

パノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどのアルコールの各種モノカルボン酸エステルを例示することができる。

電子供与体としては、また羧酸エステルを選択することができる。具体的には、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、フェニルエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどを例示できる。

これらの電子供与体を担持させるに際し、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、チタン触媒成分の調製の過程でこれらに変化せしめる化合物を用いることもできる。

チタン触媒成分中には、他の電子供与体を共存させてもよいが、あまり多量に共存させると影響を及ぼすので少量に抑えるべきである。

本発明において、固体チタン触媒成分 [A] は、上記したようなマグネシウム化合物（もしくは金属マグネシウム）、電子供与体およびチタン化合物を接触させることにより製造することができる。固体チタン触媒成分 [A] を製造するには、マグ

ネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体から高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができる。なお、上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

(5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、チタン化合物の存在下に粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、粉砕助剤などの存在下に粉砕してもよい。また、マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、チタン化合物の存在下に粉砕した後に、反応助剤で予備処理し、次いで、ハロゲンなどで処理してもよい。なお、反応助剤としては、有機アルミニウム化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

(6) 前記 (1) ~ (4) で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(7) 金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウ

ムおよびハロゲン含有アルコールとの接触反応物を電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

(8) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を電子供与体、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素と反応させる方法。

上記(1)～(8)に挙げた固体チタン触媒成分[A]の調製法の中では、触媒調製時において液状のハロゲン化チタンを用いる方法あるいはチタン化合物を用いた後、あるいはチタン化合物を用いる際にハロゲン化炭化水素を用いる方法が好ましい。

固体チタン触媒成分[A]を調製する際に用いられる上述したような各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当たり、電子供与体は約0.01～5モル、好ましくは0.05～2モルの量で、チタン化合物は約0.01～500モル

ル好ましくは0.05～300モルの量で用いられる。

このようにして得られた固体チタン触媒成分[A]は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有している。

この固体チタン触媒成分[A]において、ハロゲン／チタン(原子比)は約4～200、好ましくは約5～100であり、前記電子供与体／チタン(モル比)は約0.1～10、好ましくは約0.2～約6であり、マグネシウム／チタン(原子比)は約1～100、好ましくは約2～50であることが望ましい。

この固体チタン触媒成分[A]は市販のハロゲン化マグネシウムと比較すると、結晶サイズの小さいハロゲン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約50m²/g以上、好ましくは約60～1000m²/g、より好ましくは約100～800m²/gである。そして、この固体チタン触媒成分[A]は、上記の成分が一体となって触媒成分を形成しているので、ヘキサン洗浄によって

実質的にその組成が変わることがない。

このような固体チタン触媒成分[A]は、単独で使用することもできるが、また、たとえばケイ素化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィンなどの無機化合物または有機化合物で希釈して使用することもできる。なお、希釈剤を用いる場合には、上述した比表面積より小さくても、高い触媒活性を示す。

このような高活性チタン触媒成分の調製法等については、たとえば、特開昭50-108385号公報、同50-128590号公報、同51-20297号公報、同51-28189号公報、同51-84588号公報、同51-92885号公報、同51-136625号公報、同52-87489号公報、同52-100598号公報、同52-147888号公報、同52-104593号公報、同53-2580号公報、同53-40093号公報、同53-40094号公報、同53-43094号公報、同55-135102号公報、同55-135103号公報、同55-152710号公報、同56-811号公報、同56-11908号公報、同58-18808号公報、同58-83008号公報、同58-138705号公報、同58-138706号公報、同

58-138707号公報、同58-138708号公報、同58-138709号公報、同58-138710号公報、同58-138715号公報、同60-23404号公報、同61-21109号公報、同61-37802号公報、同61-37803号公報などに開示されている。

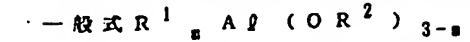
有機アルミニウム化合物触媒成分(B)としては、少なくとも分子内に1個のアルミニウム-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば、

(i) 一般式 $R^1_m A^2 (OR^2)^n H_p X_q$
(式中、 R^1 および R^2 は炭素原子を通常1～15個、好ましくは1～4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン原子を表わし、 $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m + n + p + q = 3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、

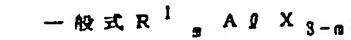
(ii) 一般式 $M^1 A^2 R^1$
(式中、 M^1 は Li、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニ

ウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

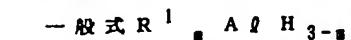
前記式(i)で示される有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。



(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である)、



(式中、 R^1 は前記と同じ。Xはハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である)、



(式中、 R^1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)、



(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m + n + q = 3$ である)で表わされる化合物などを挙げることができる。

(i)で示されるアルミニウム化合物としては、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリ

ミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、ブロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

また(i)に類似する化合物としては、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物としては、例えば、



ブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、

$R^1_{2.5} A\ddot{\ell} (OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアル



メチルアルミノオキサンなどを挙げることができる。

前記式(i)で示される化合物としては、



$LiA\ddot{\ell} (C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

これらの中ではとくにトリアルキルアルミニウムあるいは上記した2種以上のアルミニウム化合物が結合したアルキルアルミニウムを用いることが好ましい。

有機ケイ素化合物触媒成分[C]としては、

一般式 [I]



(式中、 R^1 は炭化水素基、好ましくは炭素数1～6の炭化水素基、特に好ましくは炭素数1～3の炭化水素基である。一方、 R^2 は炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましく、特に炭素数1～2の炭化水素基であることが好ましい。ただ

し、6個のR¹および2個のR²は同一でも異なっていてもよい。)

で表わされる有機ケイ素化合物が用いられる。

このような有機ケイ素化合物としては、具体的には、ジ-ブチルジメトキシシラン、ジ-ブチルジエトキシシラン、ジ-ブチルメトキシエトキシシラン、ジ-アミルジメトキシシラン、i-ブチル-i-アミルジメトキシシラン、ビス(1,1-ジエチルプロピル)ジメトキシシランなどが用いられる。

本発明の重合方法においては、前記したような触媒の存在下に、オレフィンの重合を行なうが、このような重合(本重合)を行なう前に以下に述べるような予備重合を行なうことが好ましい。

このような予備重合を行なうことにより、高密度の大きい粉末重合体を得ることができる。また、予備重合を行なうと、粒径が均一になり、しかもスラリー重合の場合にはスラリーの性状が優れるようになる。従って、本発明の重合方法によれば、得られた重合体粉末または重合体スラリーの取扱が容易になる。

ような量であればよく、固体チタン触媒成分[A]中のチタン原子1モル当たり、通常約0.1~100モル、好ましくは約0.5~50モルの量であることが望ましい。

予備重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行なうことが好ましい。

この際用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；

シクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロベンタンなどの脂環族炭化水素；

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；

エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらの不活性炭化水素媒体のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

予備重合においては、通常、前記固体チタン触媒成分[A]を前記有機アルミニウム化合物触媒成分[B]の少なくとも一部と組合せて用いる。この際有機ケイ素化合物を共存させておくことができ、このような有機ケイ素化合物は、有機ケイ素化合物触媒成分[C]として用いられた化合物に限定されない。このような触媒成分[C]として用いられた化合物を用いる場合には、このような有機ケイ素化合物の一部または全部を共存させておくこともできる。

予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度の触媒を用いることができる。

予備重合における固体チタン触媒成分[A]の濃度は、後述する不活性炭化水素媒体1L当たり、チタン原子換算で、通常約0.01~200ミリモル、好ましくは約0.05~100ミリモルの範囲とすることが望ましい。

有機アルミニウム触媒成分[B]の量は、固体チタン触媒成分[A]1g当たり0.1~500g好ましくは0.3~300gの重合体が生成する

予備重合で使用されるオレフィンは、後述する本重合で使用されるオレフィンと同一であっても、異なってもよい。

このようなオレフィンを予備重合に用いると、炭素数が2~10、好ましくは3~10のα-オレフィンから高結晶性の重合体が得られる。

なお、本発明においては、予備重合の際に用いられる不活性炭化水素媒体の一部または全部に代えて液状のα-オレフィンを用いることができる。

予備重合の反応温度は、生成する予備重合体が実質的に不活性炭化水素媒体中に溶解しないような温度であればよく、通常約-20~+100℃、好ましくは約-20~+80℃、さらに好ましくは0~+40℃の範囲であることが望ましい。

なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。このような分子量調節剤は、135℃のデカリン中で測定した予備重合により得られる重合体の極限粘度[η]が、約1dL/g以上、好ましくは約2~20dL/gになるような量で用いることが望ましい。

予備重合は、上記のように、チタン触媒成分[A] 1 g 当り約 0.1 ~ 1000 g、好ましくは約 0.3 ~ 500 g の重合体が生成するように行なうことが望ましい。予備重合量をあまり多くすると、本重合におけるオレフィン重合体の生産効率が低下することがある。

予備重合は回分式あるいは逆続式で行なうことができる。

上記のようにして予備重合を行なった後、あるいは予備重合を行なうことなく、前述した固体チタン触媒成分[A]、有機アルミニウム触媒成分[B] および有機ケイ素化合物触媒成分[C] から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンの本重合を行なう。

本重合において使用することができるオレフィンとしては、炭素数 3 以上の α -オレフィンたとえば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどが挙げられる。本発明の重合方法においては、これらのオレフィンを単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。こ

れらのオレフィンのうちでは、プロピレンまたは1-ブテンを用いて単独重合を行ない、あるいはプロピレンまたは1-ブテンを主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行なうことが好ましい。このような混合オレフィンを用いる場合、主成分であるプロピレンまたは1-ブテンの含有率は、通常 50 モル% 以上、好ましくは 70 モル% 以上であることが好ましい。

また本発明では、上記のような炭素数 3 以上の α -オレフィンとエチレンとを共重合させることもできる。この際炭素数 3 以上の α -オレフィンは、得られる共重合体中に 60 モル%、好ましくは 80 モル% 以上の量で存在していることが望ましい。

本発明の重合方法では、とくに炭素数 3 以上の α -オレフィンの重合を行なうことにより、[カ] が 6 dl/g 以上、好ましくは 8 dl/g 以上であり、しかも立体規則性指数の高い重合体を高触媒効率で製造することができる。

なお、これらのオレフィンの単独重合あるいは

共重合を行なう際には、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物を重合原料として用いることもできる。

本発明の重合方法において、オレフィンの本重合は、通常、気相あるいは液相で行なわれる。

本重合がスラリー重合の反応形態を採る場合、反応溶媒としては、上述の不活性炭化水素を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。

本発明の重合方法においては、前記チタン触媒成分[A] は、重合容積 1 l 当り Ti 原子に換算して、通常は約 0.005 ~ 0.5 ミリモル、好ましくは約 0.01 ~ 0.5 ミリモルの量で用いられる。また、有機アルミニウム化合物触媒成分[B] は、重合系中のチタン触媒成分[A] 中のチタン原子 1 モルに対し、有機アルミニウム化合物触媒成分[B] 中の金属原子は、通常約 1 ~ 2000 モル、好ましくは約 5 ~ 500 モルとなるような量で用いられる。さらに、有機ケイ素化合物触媒成分[C] は、有機アルミニウム化合物

触媒成分[B] 中の金属原子 1 モル当り有機ケイ素化合物触媒成分[C] 中の Si 原子換算で、通常は約 0.001 ~ 1.0 モル、好ましくは約 0.01 ~ 2 モル、とくに好ましくは約 0.05 ~ 1 モルとなるような量で用いられる。

本発明の重合方法においては、チタン触媒成分[A]、有機アルミニウム化合物触媒成分[B] および有機ケイ素化合物触媒成分[C] を本重合時に接触させても良いし、本重合前に、たとえば予備重合時に接触させても良い。この本重合前の接触に当っては、任意の二者のみを自由に選択して接触させても良いし、また各成分の一部を二者ないしは三者接触させてもよい。

本発明の重合方法においては、重合前に、不活性ガス雰囲気下に各触媒成分を接触させても良いし、オレフィン雰囲気下に各触媒成分を接触させても良い。

なお、予備重合で有機アルミニウム化合物触媒成分[B] および有機ケイ素化合物触媒成分[C] の一部を用いた場合には、予備重合で使用した触

媒を、残余の触媒とともに用いる。この場合、予備重合で使用した触媒は、予備重合生成物を含んでいてもよい。

本発明において、オレフィンの重合温度は、通常、約20～200℃、好ましくは約50～180℃、圧力は、通常、常圧～100kg/cm²、好ましくは約2～50kg/cm²に設定される。本発明の重合方法においては、重合を、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行なうことができる。さらに重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

このようにして得られたオレフィンの重合体は単独重合体、ランダム共重合体およびブロック共重合体などのいずれであってもよい。

本発明では、固体触媒成分単位量当たりの立体規則性を有する重合体の収率が高いので、重合体中の触媒残渣、とくにハロゲン含量を相対的に低減させることができる。従って、重合体中の触媒を除去する操作を省略できることとともに、生成オレフィン重合体を用いて成形体を成形する際に、金

素数3以上のα-オレフィンの重合を行なっているので、特に高分子量のオレフィン重合体を高収率で製造することができる。

そして、本発明の重合方法により得られたオレフィン重合体は、立体規則性が高くかつ粒度分布の幅が狭く、しかも均一な粒子径を有し、嵩密度が高い。

さらに、本発明の重合方法によれば、上記のような優れた特性を有するオレフィン重合体を効率よく製造することができるとともに、重合時間の経過に伴う触媒活性の低下が少ない。

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

【固体チタン触媒成分[A]の調製】

無水塩化マグネシウム7.14g(75ミリモル)、デカン37.5mlおよび2-エチルヘキシルアルコール35.1ml(225ミリモル)を130℃で2時間加熱反応を行ない、均一溶液とした。そ

の後、この溶液中に無水フタル酸1.67g(11.3ミリモル)を添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合を行ない、無水フタル酸を上記の均一溶液に溶解させた。

このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ml(1.8モル)中に1時間にわたって全量滴下した。滴下後、得られた溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジイソブチルフタレート5.03ml(18.8ミリモル)を添加した。

さらに2時間上記の温度で攪拌した。2時間の反応終了後、熱時速過にて固体部を採取し、この固体部を275mlのTICl₄にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行なった。反応終了後、再び熱速過にて固体部を採取し、110℃デカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで行なった。

上記のようにして合成された固体チタン触媒成

型の発酵を有効に防止することができる。

また、本発明の重合方法により得られるオレフィン重合体は、平均粒子径が150～500μm、好ましくは200～300μmであり、100μm以下の微粉ポリマー粒子の量が好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下である。また、生成ポリマー粒子のふるい分けによって求められた粒度分布を基準に算出される幾何標準偏差 σ_g が2.0以下、好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.3以下である。このように、本発明の重合方法により得られるオレフィン重合体は、粒度分布の幅が狭く、しかも均一な粒子径をもつ顆粒状粉体であるため、得られたオレフィン重合体をペレタイズする操作を省略することもできる。

発明の効果

本発明のオレフィンの重合方法は、固体チタン触媒成分[A]、有機アルミニウム化合物触媒成分[B]および特定の有機ケイ素化合物触媒成分[C]から形成される特定の重合触媒を用いて炭

分[A]は、ヘキサンスラリーとして得られた。この触媒の一部を採取して乾燥させた。この乾燥物を分析したところ、上記のようにして得られた固体チタン触媒成分[A]の組成は、チタン2.5重量%、塩素58重量%、マグネシウム18重量%およびジイソブチルフタレート13.8重量%であった。

[予備重合]

空素置换された400mlのガラス製反応器に精製ヘキサン200mlを入れ、トリエチルアルミニウム20ミリモル、ジ-ブチルジメトキシシラン4ミリモルおよび前記チタン触媒成分[A]をチタン原子換算で2ミリモル投入した後、5.9N₂/時間の速度でプロピレンを1時間供給し、T1触媒成分[A]1g当たり、2.8gのプロピレンを重合させた。

この予備重合終了後、滤過にて、液部を除去し、分離した固体部をデカンに再び分散させた。

[本重合]

内容積2lのオートクレーブに精製ヘキサン

実施例1の予備重合において、トリエチルアルミニウムの量を20ミリモルから6ミリモルに変え、またジ-ブチルジメトキシシランを加えなかった以外は、実施例1と同様の方法でポリプロピレンの重合を行なった。

結果を表1に示す。

750mlを投入し、室温でプロピレン雰囲気にてトリメチルアルミニウム0.75ミリモル、ジ-ブチルジメトキシシラン0.075ミリモルおよび前記触媒成分[A]の前記予備重合処理物をチタン原子換算0.015ミリモル(前記触媒成分[A]に換算して4.46mgに相当)を添加した。次いで70℃に昇温し、2時間のプロピレン重合を行なった。重合中の圧力は7kg/cm²に保った。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを滤過し、白色顆粒状重合体と液相部に分離した。乾燥後の沸騰n-ヘプタンによる抽出残率、極限粘度[η]、見かけ嵩比重、重合活性、全重合体のII、平均粒子径および粒度分布の幾何標準偏差を表1に示す。

実施例2～3

実施例1の重合において、重合温度を40℃および90℃に変えた以外は、実施例1と同様の方法でポリプロピレンの重合を行なった。

結果を表1に示す。

実施例4

表 1

	重合温度 (°C)	重合活性 g-PP/gMTI	沸騰n-ヘプタン抽出残率 %	極限粘度 [η] dL/g	見かけ密度 g/ml	t-11 %	平均粒子径 nm	粒度分布 規格範囲
実施例1	70	20.700	99.1	11.2	0.43	98.7	362.4	1.29
実施例2	40	14.000	98.8	10.2	0.42	98.5	320.9	1.88
実施例3	90	18.900	99.8	9.1	0.32	99.4	340.3	1.88
実施例4	70	18.900	99.2	12.4	0.44	99.0	345.2	1.23

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るオレフィンの重合方法における触媒調製方法の一例を示すフローチャートである。

第1図

(A) 遷移金属成分

マグネシウム化合物

T I 化合物

電子供与体

(B) 有機金属成分

有機Al

オレフィン

(C) 第三成分

 $(R^1_3C)_2Si(OR^2)_2$

代理人弁理士 鈴木俊一郎